

**Interferential Pigment and Cosmetic Composition Containing Said  
Pigment**

[Pigment interférentiel et composition cosmétique comprenant un  
tel pigment]

Jean-Christophe Simon

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. February 2007

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	World
<u>Document No.</u>	:	0075240
<u>Document Type</u>	:	Patent
<u>Language</u>	:	French
<u>Inventor</u>	:	Jean-Christophe Simon
<u>Applicant</u>	:	L'Oréal
<u>IPC</u>	:	C09C 1/00, A61K 7/00, 7/021, 7/48
<u>Application Date</u>	:	6/5/2000
<u>Publication Date</u>	:	12/13/2000
<u>Foreign Language Title</u>	:	Pigment interférentiel et composition cosmétique comprenant un tel pigment
<u>English Title</u>	:	Interferential Pigment and Cosmetic Composition Containing Said Pigment

The present invention relates to an interferential pigment with a multilayer structure and a composition - specifically, a cosmetic one - containing said pigment.

Numerous cosmetic compositions are colored using a mixture of pigments, with the proportion of each pigment in the mixture being selected based on the desired hue.

Certain pigments must be used along with dispersing agents or stabilizers.

In this case, the cosmetic and/or dermatological active ingredients present in the composition must be compatible with these dispersing agents or stabilizers.

As a result, the formulation of the composition is relatively lengthy and expensive to develop in order to ensure compatibility between the cosmetic and/or dermatological active ingredients and the pigments for a full range of skin tones.

Lastly, while known pigments make the compositions have sufficient coverage to mask skin defects such as wrinkles, lines, and broken blood vessels, they also give the skin a somewhat unnatural appearance.

Therefore, a need exists for a composition that more naturally masks imperfections of the skin or of keratinic fibers

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

(hair, eyelashes, eyebrows) in human beings, whose presence on the user is relatively difficult to detect, even at the borderline between made-up and non-made-up areas.

Also known, specifically via the publication J. Soc. Cosmet. Chem., Jpn. Vol. 29, no. 4, pp. 353-371 (1996), are cosmetic compositions that incorporate a pigment composed of elementary mica particles coated with titanium oxide, which are able to reflect oncoming light intensely and absorb light coming from the side, thereby creating shadow effects that make the face appear thinner.

Such compositions do not offer as natural a result as might be desired when the goal of makeup is to dissimulate slight skin imperfections.

The goal of the invention is a novel interferential pigment that yields new effects, specifically that recreates the color of the skin or of the materials, specifically keratinic fibers, in order to cover and mask defects.

This pigment is characterized by the fact that the multilayer structure has a spectral reflectance close to a reference spectral reflectance corresponding to a predetermined type of skin or materials, specifically keratinic fibers, for at least part of the visible spectrum.

The type of skin involved may be the Caucasian, light brown, dark brown, or Asian, for example.

The type of keratinic fibers may be blond, brown, or red, for example.

The pigment of the invention recreates the color of the skin or of keratinic materials such as fibers, and results in a natural covering effect that camouflages or dissimulates defects such as veins, broken blood vessels, spots, blackheads, wrinkles, lines, and grey hair.

The pigment of the invention may therefore be used in a cosmetic composition or for the manufacture of a physiologically-acceptable composition for dissimulating imperfections in skin and keratinic fibers. The pigment of the invention may also be used to camouflage defects in the nails, such as white spots.

In a specific implementation of the invention, the multilayer structure offers a spectral reflectance that is close to a reference spectral reflectance corresponding to a predetermined skin type, for the totality of the visible spectrum.

Preferably, the spectral reflectance of the multilayer structure deviates, for the considered part of the visible spectrum, no more than  $\pm 10\%$  from the reference spectral reflectance.

The pigment's multilayer structure may be made so that it has a spectral reflectance close to that of the skin type of the subject onto which the composition is to be applied, for at least part of the visible spectrum, or even the totality of the visible spectrum.

Thus, it is possible to mask skin imperfections while making the presence of the composition difficult to detect, even at the borderline between made-up and non-made-up areas, since the spectral reflectance corresponds closely to that of the subject's skin.

The reference spectral reflectance may have, for at least certain wavelength values, a reflectance selected to attenuate a chromatic dominant of the considered skin type, e.g., yellow.

/3

Advantageously, the multilayer structure is put together so that it is essentially non-goniochromatic for incidences below 45 degrees.

Advantageously, the multilayer structure is made so that it has a roughly constant clarity parameter  $L^*$  for incidences below 45 degrees.

The multilayer structure may be symmetrical and have an odd number of layers.

Advantageously, the shape factor (the ratio between the largest longitudinal dimension and the largest transversal dimension) of the pigment ranges from 1 to 10.

Preferably, the largest dimension of the pigment ranges from 10 to 50  $\mu\text{m}$ .

Thanks to the less-than-50  $\mu\text{m}$  size, the pigment does not cause discomfort during application and use.

The size larger than 10  $\mu\text{m}$  keeps the pigment from diffracting or diffusing light excessively and tends to facilitate the orientation of the pigment so that it is roughly parallel to the surface onto which application takes place.

Advantageously, the spectral reflectance of the pigment ranges from 10 to 70%, for the totality of the visible spectrum.

Another goal of the invention is a cosmetic or dermatologic composition containing such a pigment as well as a physiologically-acceptable medium.

This cosmetic composition may contain a matifying filler, selected, for example, from the following non-limitative list: talc, mica, kaolin, powdered NYLON<sup>(TM)</sup>, ORGASOL<sup>(TM)</sup>, polyethylene, TEFLON<sup>(TM)</sup>, starch, boron nitride, microspheres of copolymers such as EXPANCEL<sup>(TM)</sup> or POLYTRAP<sup>(TM)</sup>, microbeads of silicon resins such as, for example, TOSPEARL<sup>(TM)</sup>, reticulated siliconed polymers such as, for example, KSG or KSG 16, marketed by the

SHINETSU Company, or TREFILS 505C, marketed by the DOW CORNING Company.

The filler may be in a proportion ranging from 0 to 35%, preferably from 5 to 15% by weight in relation to the total weight of the composition.

The multilayer structure may include layers made out of materials selected from the following non-limiting list:

/4

-  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}^{20}_3$ ,  $\text{S}^{20}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ , cryolith, alloys, polymers, and combinations thereof.

In general, the structure is composed of alternating low-index and high-index layers, with the low-index layers specifically being dielectric layers and the high-index layers being metallic layers.

The composition may also contain water, organic solvents, waxes, oils, gelling agents, fragrances, cosmetic or dermatologic active ingredients, rheological agents, surfactants, or preservatives.

Another goal of the invention is a method for manufacturing a cosmetic composition incorporating such a pigment, characterized by the fact that it includes the steps consisting of:



- measuring, for at least part of the visible spectrum, the spectral reflectance of the skin or keratinic fibers of the subject for whom the composition is intended;

- making an interferential pigment to be incorporated into said composition, with this pigment having a multilayer structure that has a spectral reflectance close to the previously-measured spectral reflectance.

Hence, it is possible, thanks to the invention, to make a customized cosmetic composition that is perfectly adapted to the color of the skin or keratinic fibers of the user.

The invention will be more fully understood upon reading the following description of non-limiting implementation examples, and upon examination of the attached drawing, wherein:

- Figure 1 shows the spectral reflectance of various skin types, the percentage of light reflected along the X axis and the wavelength in nm along the Y axis,

- Figure 2 illustrates the multilayer structure of a pigment particle, and

- Figure 3 shows the spectral reflectance of two cosmetic compositions according to the invention, with the percentage of light reflected along the X axis and the wavelength in nm along the Y axis.

Generally speaking, the optical properties of the skin vary depending upon the origin of the subject; by way of example, in

Figure 1 we have shown the spectral reflectance for a Caucasian-type subject (curve C) and brown-skinned subject (curve M) depending upon the wavelength of the incident radiation.

/5

For more information, please refer to the helpful article "Skin Color Topology and Suntanning Pathways" by A. Chardon et al., published in International Journal of Cosmetic Science 13, 191-208 (1991).

In the following description, we are assuming that the visible spectrum includes all wavelengths between 400 nm and 700 nm.

The pigment of the invention takes into account the spectral reflectance of the subject's skin.

It yields a foundation whose spectral reflectance approaches that of the subject's skin or differs from it in a predetermined fashion in order to attenuate a given color hue, e.g., yellow.

The pigment of the invention may be mixed with a binder and, optionally, other pigments, interferential or otherwise, with one or several matifying fillers and/or with one or several substances that have a cosmetic and/or therapeutic effect on the skin and/or the keratinic fibers and/or the body.

By "pigment," we mean, as per the customary definition, a substance that is insoluble in the medium (here, in the

physiologically-acceptable medium) inside which it is located and that is able to act as a colorant.

The pigment of the invention has a multilayer structure whose various layers are selected and put together so that the spectral reflectance of the assembly has a predetermined rate, for all or part of the visible spectrum.

In Figure 2, we have shown a multilayer structure containing a succession of  $p$  layers with the respective refraction indices  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_{p-1}, n_p$ , with the respective thicknesses  $e_1, e_2, e_3, \dots, e_{p-1}, e_p$ , with the total thickness being equal to  $e$ .

Each elementary pigment particle is assumed to be surrounded by a binder whose refraction index is  $n_0$ .

An incident ray  $I$  arriving onto the multilayer structure with incidence  $I$  gives rise to a part  $T$  that is transmitted and a part  $R$  that is reflected.

The refraction indices  $n_1, \dots, n_p$  of the various layers, as well as their respective thicknesses, are selected by applying the well-known interferential filters theory, such that the spectral reflectance and/or the spectral transmittance of the multilayer structure has the desired properties.

/6

In general, the multilayer structure contains alternating layers with high and low refraction indices, with the high-index

layers being composed, for example, of a metal oxide and the low-index layers being composed of a metal.

Surprisingly, it is possible to make, with a relatively low number of layers, an interferential pigment whose spectral reflectance is relatively close to that of a predetermined skin type, Caucasian or otherwise.

The thickness of the pigment's elementary particles is very low in relation to their largest dimension and is, in any case, compatible with their use in a cosmetic product.

By way of example, we made a pigment having the multilayer structure provided in Table A below:

**TABLE A**

**TABLEAU A**

COUCHE	MATERIAU	INDICE DE REFRACTION n	EPAISSEUR (nm)
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	92,1
2	Au	0,7382	23,6
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	81,4
4	Au	0,7382	1,8
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	76,0
6	Au	0,7382	13,6
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	94,6
8	Au	0,7382	12,6

[Key: 1. LAYER; 2. MATERIAL; 3. REFRACTION INDEX n; 4. THICKNESS (nm) ]

/7

The multilayer structure has eight layers, including four layers of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and four layers of Au alternating with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers.

The thicknesses indicated in the table are approximate. The precision on the thickness is  $\pm 0.1$  nm.

We also made a pigment having the symmetrical multilayer structure provided in Table B below.

TABLE B

**TABLEAU B**

<b>COUCHE</b>	<b>MATERIAU</b>	<b>INDICE DE REFRACTION n</b>	<b>EPAISSEUR (nm)</b>
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	36,3
2	Au	0,7382	12,1
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	116,9
4	Au	0,7382	28,6
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	49,0
6	Au	0,7382	22,0
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	75,1
8	Au	0,7382	22,0
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	49,0
10	Au	0,7382	28,6
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	116,5
12	Au	0,7382	12,3
13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6726	36,2

[Key: 1. LAYER; 2. MATERIAL; 3. REFRACTION INDEX  $n$ ; 4. THICKNESS (nm)]

/8

The structure contains thirteen layers, including seven layers of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and six layers of Au alternating with the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layers.

The thicknesses of the layers are selected so that the multilayer structure has the same reflectance, regardless of the end layer onto which the incident light arrives.

In Figure 3, we have shown, in a dotted line, the reference spectral reflectance  $R_f$  that we are trying to imitate via the pigment.

The pigment particles are assumed to be dispersed in a binder whose refraction index  $n_0$  is equal to 1.5. A resin such as the one marketed by the EASTMAN Company under the trade names EPOLENE C16 or C18 may be used in order to encourage the orientation of the pigments.

In this figure, the curve  $R_A$  represents the spectral reflectance of the multilayer structure corresponding to Table A and the curve  $R_B$  represents the spectral reflectance of the multilayer structure corresponding to Table B.

We have assumed, for the multilayer structure corresponding to Table A, that all of the same elementary pigment particles



had the same orientation, with the incident light arriving on the first layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

In actual practice, the pigment particles may be backwards; that is, the first layer that receives the light is the last layer of Au and not the first layer of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nevertheless, and in surprising fashion, the spectral reflectance of the backwards pigment particles remains very close to that of the forward-facing pigment particles, such that it is not bothersome for the particles to be dispersed without a specific orientation (backwards or forwards) inside the binder.

For the multilayer structure corresponding to Table B, the problem of particle orientation does not arise because the multilayer structure is symmetrical.

In other words, quite broad manufacturing tolerances may be allowed for the various layers composing the multilayer structure while having a relatively stable spectral reflectance.

/9

Thus, the pigment may be made without having to use complicated techniques for measuring with very high precision the thicknesses of deposits during manufacture.

In the examples just described, we are trying to reproduce to the greatest possible extent the reference spectral reflectance  $R_f$  that corresponds to the spectral reflectance of the user's skin type.

In other words, we want the spectral reflectance of the multilayer structure to fall within the range of the minimum  $R_{\min}$  and maximum  $R_{\max}$  curves and not deviate by more than 10% from the  $R_f$  curve, for example.

However, we are not exceeding the scope of the present invention when the reference spectral reflectance  $R_f$  deviates somewhat from the spectral reflectance of the user's skin type in a given part of the visible spectrum in order to correct certain chromatic dominances in it.

Thus, the reference spectral reflectance may be selected so that it has a lower reflectance in yellow than that of the user, for example.

In Figure 3, we have shown a corrective spectral reflectance  $R_c$  that deviates from the abovementioned reference spectral reflectance  $R_f$  for the part of the spectrum between 450 and 500 nm. For the remainder of the visible spectrum, the curve  $R_c$  is roughly the same as the curve  $R_f$ .

The multilayer structure may be made by depositing successive layers of the desired materials onto a flexible support. Thus formed, the coating is then separated from the support in order to fragment it and make the elementary pigment particles.

Depositing of the various layers may be performed on a polymer that is soluble in a given solvent, with this polymer

having been deposited in advance of this step onto a flexible support.

All known vacuum deposition techniques may be used, such as evaporation techniques, ion plating, sputtering, plasma chemical vapor deposition (PCVD), ionized cluster beam deposition, molecular jet epitaxy, ion bombardment, etc.; of course, this list is non-limiting.

One may, for example, refer to European patent application EP-A-0 277 423, which describes a method for making pigments composed of elementary particles having a multilayer structure.

/10

In the described embodiments, the multilayer structure is essentially non-goniochromatic for incidences below 45 degrees.

In other terms, in the colorimetric space  $L^*$  (clarity),  $a^*$  (red) and  $b^*$  (yellow), the parameters  $a^*$  and  $b^*$  of the multilayer structure are essentially constant for angles of incidence ranging from 0 to 50 degrees.

For such angles of incidence, the parameters  $a^*$  and  $b^*$  may vary by less than 10% each.

The parameter  $L^*$  is also essentially constant for the same range of angles of incidence.

The pigment may represent from 0.01 to 50% by weight of the total weight of the composition, preferably from 0.5 to 25%.

Of course, the composition may include all ingredients traditionally used in the cosmetics and dermatological fields without exceeding the scope of the invention. It may advantageously take the form of a foundation, a product that fights dark circles under the eyes, a makeup product for the body, nails, hair, and also in the form of a treatment cream.

The pigment of the invention is advantageously used in the composition for a foundation.

By way of example, we made a foundation with the following formulation, by mixing in traditional fashion:

KSG	20 g
(polydimethyl organosiloxane reticulated in polydimethylsiloxane 6 cs) (gelling and matifying agent)	
Cyclopenta-dimethyl siloxane (oil)	29 g
Hydrogenated isoparaffin (oil)	10 g
Talc (filler)	6 g
Example A pigment	10 g
Modified hectorite (gelling clay) q.s.p.	100 g.

The invention yields compositions with high covering ability while lending a natural appearance to the made-up skin, making the presence of the composition difficult to detect.

/11

It is possible not only to work with spectral reflectance but also with spectral transmittance by selecting, as

appropriate, the various layers of the pigment's multilayer structure.

The invention yields various colors via a set of pigments that only differ from each other by the number and thicknesses of the layers in the multilayer structure.

The formulation of the cosmetic and/or dermatological compositions is therefore easier to establish for a range of hues than was the case for the prior art.

/12

#### CLAIMS

1. Interferential pigment with a multilayer structure, characterized by the fact that the multilayer structure has a spectral reflectance ( $R_A$ ;  $R_B$ ) that is close to a reference spectral reflectance ( $R_f$ ;  $R_c$ ) corresponding to a predetermined type of skin or materials, specifically of keratinic fibers, for at least one part of the visible spectrum.
2. Pigment according to Claim 1, characterized by the fact that the multilayer structure has a spectral reflectance ( $R_A$ ;  $R_B$ ) that is close to a reference spectral reflectance ( $R_f$ ) corresponding to a predetermined type of skin or materials, specifically of keratinic fibers, for the totality of the visible spectrum.

3. Pigment according to claims 1 or 2, characterized by the fact that the type of skin involved is Caucasian, light brown, dark brown, or Asian.
4. Pigment according to any of claims 1 through 3, characterized by the fact that the spectral reflectance ( $R_A$ ;  $R_B$ ) of the multilayer structure deviates, for the range of the visible spectrum being considered, by no more than  $\pm 10\%$  from the reference spectral reflectance ( $R_f$ ).
5. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the reference spectral reflectance ( $R_c$ ) [sic: should be "corrective spectral reflectance"] has, for at least certain wavelength values, a reflectance selected in order to attenuate a chromatic dominant in the skin type being considered.
6. Pigment according to Claim 5, characterized by the fact that the chromatic dominant that is attenuated is yellow.
7. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that said multilayer structure is arranged so that it is essentially non-goniochromatic for incidences below 45 degrees.
8. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the multilayer structure

is arranged so that it has a clarity parameter  $L^*$  that is essentially constant for incidences below 45 degrees.

9. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that it includes an odd (p) number of layers.

/13

10. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the multilayer structure is symmetrical.

11. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the largest dimension of the elementary pigment particles ranges from 10 to 50  $\mu\text{m}$ .

12. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the pigment's spectral reflectance ranges from 10 to 70%, for the totality of the visible spectrum.

13. Pigment according to any of the preceding claims, characterized by the fact that the multilayer structure includes layers made of materials selected from the following list:

-  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  
 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  
 $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Fe}^{2+}\text{O}^{3-}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Zn}$ ,

cryolith, alloys, polymers, and combinations thereof.

14. Method for manufacturing a cosmetic composition incorporating a pigment, characterized by the fact that it consists of the following steps:
  - measuring, for at least part of the visible spectrum, the spectral reflectance of the skin or keratinic fibers of the subject for whom the composition is intended;
  - making an interferential pigment to be incorporated into said composition, with this pigment having a multilayer structure that has a spectral reflectance close to the previously-measured spectral reflectance.
15. Cosmetic and/or dermatological composition incorporating a pigment as defined in any of claims 1 through 13.
16. Foundation incorporating a pigment as defined in any of claims 1 through 13.
17. Use of the cosmetic composition as defined in Claim 15 by a person whose skin type is essentially the same as the one to which the reference spectral reflectance ( $R_f$ ) corresponds.
18. Use of the composition as defined in Claim 15 in order to dissimulate wrinkles, lines spots, broken blood vessels, veins, and blackheads.

/14



19. Use of the composition as defined in Claim 15 in order to dissimulate grey hairs.
20. Use of a pigment according to any of claims 1 through 13 in a cosmetic composition or for the manufacture of a physiologically-acceptable composition for dissimulating imperfections of the skin or of materials, specifically keratinic fibers.

1/2

1 / 2

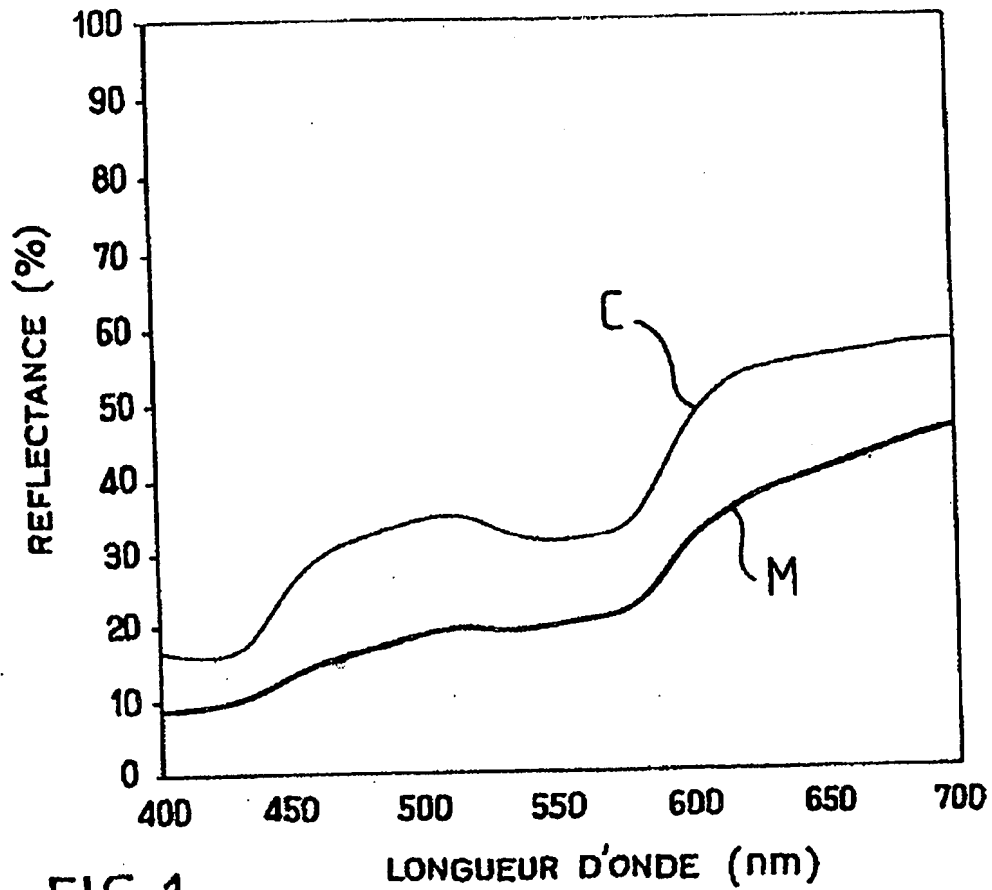
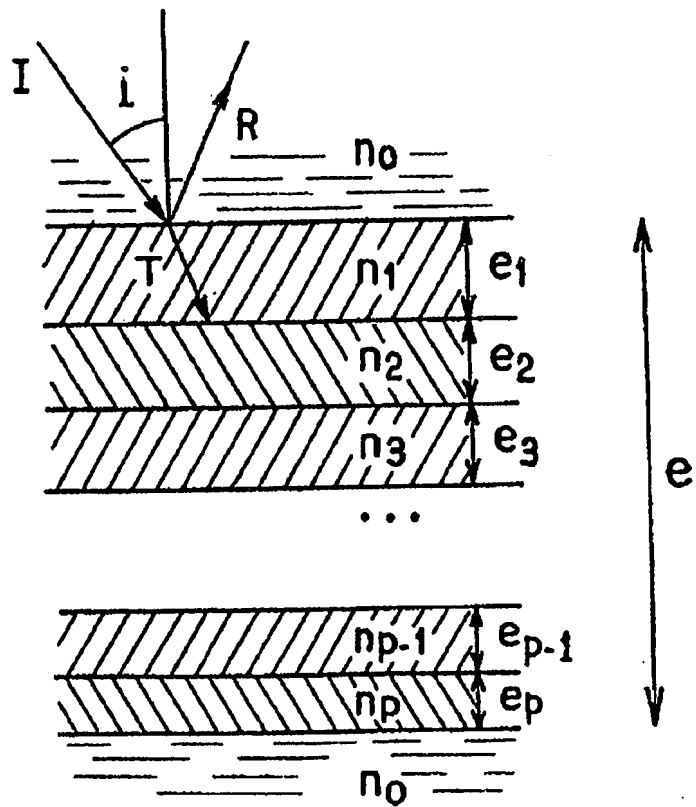


FIG.1

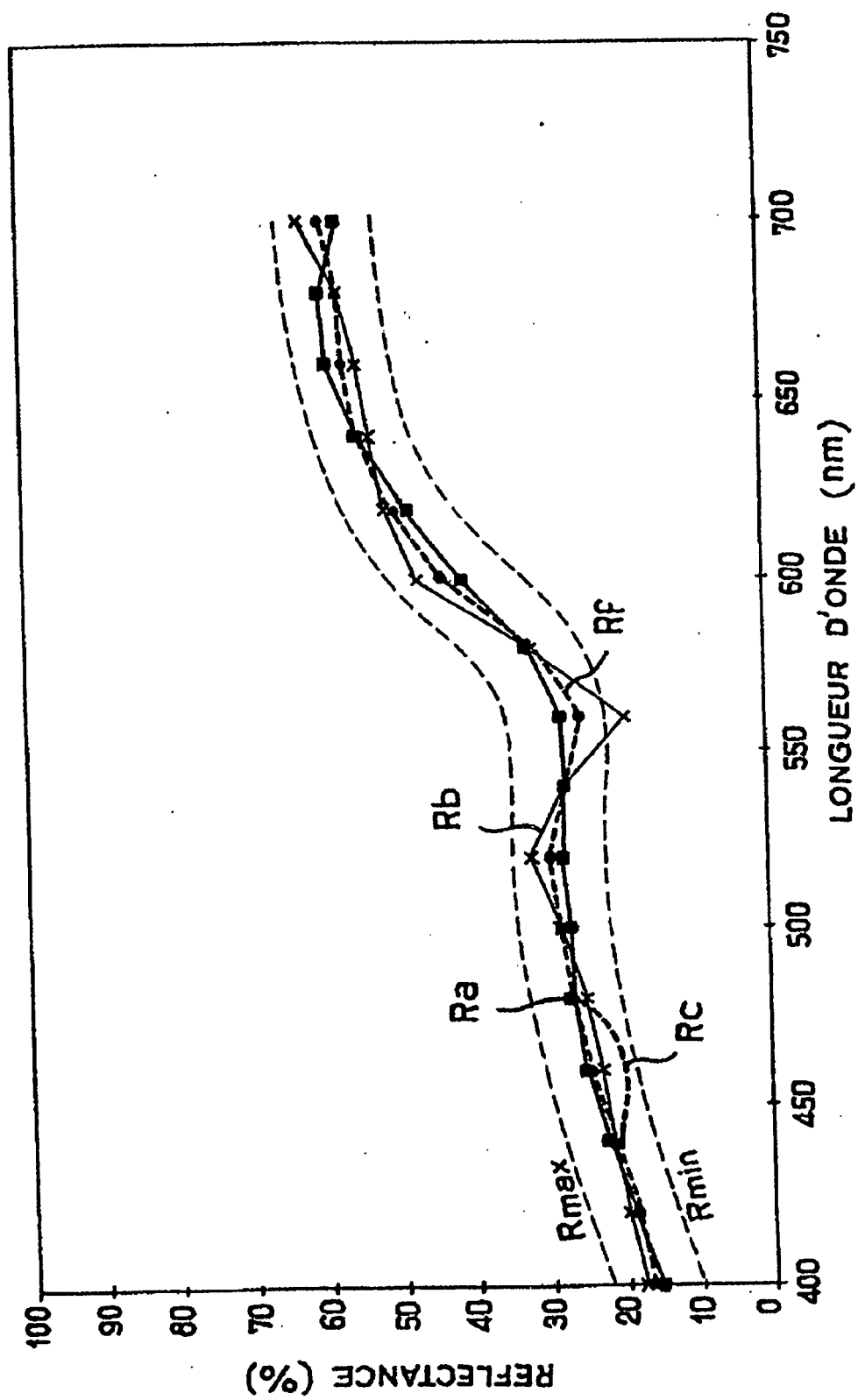
FIG. 1

[Key: 1. Wavelength (nm)]

FIG.2



2/2



**FIG. 3**

[Key: 1. Wavelength (nm)]

[International Search Reports in English and French]

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 décembre 2000 (14.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/75240 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C09C 1/00,  
A61K 7/00, 7/021, 7/48

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01538

(22) Date de dépôt international: 5 juin 2000 (05.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/007273 9 juin 1999 (09.06.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): SIMON,  
Jean-Christophe [FR/FR]; 80, boulevard de Reuilly,  
F-75012 Paris (FR).

(74) Mandataire: LESZCZYNSKI, André; Nony & Asso-  
ciés, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 00/75240 A1

(54) Title: INTERFERENTIAL PIGMENT AND COSMETIC COMPOSITION CONTAINING SAID PIGMENT

(54) Titre: PIGMENT INTERFERENTIEL ET COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN TEL PIGMENT

(57) Abstract: An interferential pigment having a multilayer structure. Said structure has a spectral reflectance ( $R_A$ ;  $R_B$ ) which is close to a reference spectral reflectance ( $R_r$ ;  $R_c$ ) corresponding to a predetermined skin type or type of material, i.e. keratin fibres, for at least part of the visible spectrum.

(57) Abrégé: Pigment interférentiel ayant une structure multicouche. Cette structure présente une réflectance spectrale ( $R_A$ ;  $R_B$ ) proche d'une réflectance spectrale de référence ( $R_r$ ;  $R_c$ ) correspondant à un type de peau ou de matières, notamment de fibres, céramiques prédéterminé, pour au moins une partie du spectre visible.

Pigment interférentiel et composition cosmétique comprenant un tel pigment.

La présente invention concerne un pigment interférentiel ayant une structure multicouche et une composition, notamment cosmétique, comportant un tel pigment.

De nombreuses compositions cosmétiques sont colorées à l'aide d'un mélange  
5 de pigments, la proportion de chaque pigment au sein du mélange étant choisie en fonction de la nuance de couleur à obtenir.

Certains pigments doivent être utilisés conjointement à des agents dispersants ou stabilisants.

Dans ce cas, les actifs cosmétiques et/ou dermatologiques présents dans la  
10 composition doivent être compatibles avec ces agents dispersants ou stabilisants.

Il en résulte que la formulation de la composition est relativement longue et coûteuse à mettre au point afin d'assurer la compatibilité entre les actifs cosmétiques et/ou dermatologiques et les pigments pour une gamme entière de teintes.

Enfin, les pigments connus permettant de rendre les compositions  
15 suffisamment couvrantes pour masquer des défauts de la peau tels que rides, ridules, couperoses, leur confèrent aussi un aspect assez peu naturel.

Il existe donc un besoin de disposer d'une composition permettant de masquer d'une manière plus naturelle les imperfections de la peau ou des fibres kératiniques (cheveux, cils, sourcils) des êtres humains, dont la présence sur l'utilisateur soit  
20 relativement difficile à détecter, même au niveau par exemple de la frontière entre les zones maquillée et non maquillée.

On connaît par ailleurs, notamment par la publication J. Soc. Cosmet. Chem., Jpn. Vol. 29, n° 4, pp 353-371 (1996) des compositions cosmétiques incorporant un pigment constitué par des particules élémentaires de mica revêtues d'oxyde de titane,  
25 capables de réfléchir intensément la lumière venant de face et d'absorber la lumière venant de côté, créant ainsi des effets d'ombre faisant apparaître le visage plus mince.

De telles compositions n'offrent pas un rendu aussi naturel que souhaitable lorsque le but du maquillage est de dissimuler de légères imperfections de la peau.

L'invention a pour objet un nouveau pigment interférentiel permettant d'obtenir  
30 de nouveaux effets et notamment de recréer la couleur de la peau ou des matières, notamment des fibres, kératiniques pour couvrir et masquer des défauts.

Ce pigment se caractérise par le fait que la structure multicouche présente une



réflectance spectrale proche d'une réflectance spectrale de référence correspondant à un type de peau ou de matières, notamment de fibres, kératiniques prédéterminé, pour au moins une partie du spectre visible.

5 Le type de peau concerné peut être le type caucasien, métisse, noir ou asiatique par exemple.

Le type de fibres kératiniques peut être blond, brun ou roux par exemple.

Le pigment selon l'invention permet de recréer la couleur de la peau ou des matières kératiniques telles que les fibres, et d'obtenir un effet couvrant naturel permettant de camoufler ou de dissimuler des défauts comme les veines, la couperose, les taches, les points noirs, les rides et ridules ou encore les cheveux blancs.

10 Le pigment selon l'invention peut ainsi être utilisé dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable pour dissimuler les imperfections de la peau et des fibres kératiniques. Le pigment selon l'invention peut également être utilisé pour camoufler les défauts des ongles, tels que  
15 notamment les taches blanches.

Dans une mise en œuvre particulière de l'invention, la structure multicouche présente une réflectance spectrale proche d'une réflectance spectrale de référence correspondant à un type de peau prédéterminé, pour la totalité du spectre visible.

20 De préférence, la réflectance spectrale de la structure multicouche s'écarte, pour la partie du spectre visible considérée, d'au plus +/- 10% de la réflectance spectrale de référence.

La structure multicouche du pigment peut être réalisée de manière à présenter une réflectance spectrale voisine de celle du type de peau du sujet sur lequel la composition est destinée à être appliquée, pour au moins une partie du spectre visible, voire la totalité du spectre visible.

Il est ainsi possible de masquer les imperfections de la peau tout en rendant la présence de la composition difficile à détecter, même à la frontière entre des zones maquillée et non maquillée, puisque la réflectance spectrale correspond sensiblement à celle de la peau du sujet.

30 La réflectance spectrale de référence peut présenter, pour au moins certaines valeurs de longueur d'onde, une réflectance choisie pour atténuer une dominante chromatique du type de peau considéré, par exemple le jaune.

Avantageusement, la structure multicouche est agencée de manière à être sensiblement non goniochromatique pour des incidences inférieures à 45°.

Avantageusement, la structure multicouche est agencée pour présenter un paramètre de clarté  $L^*$  sensiblement constant pour des incidences inférieures à 45°.

- 5           La structure multicouche peut être symétrique et comporter un nombre impair de couches.

Avantageusement, le facteur de forme (ratio entre la plus grande dimension longitudinale et la plus grande dimension transversale) du pigment est compris entre 1 et 10.

- 10           De préférence, la plus grande dimension du pigment est comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ .

Grâce à la taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , le pigment n'est pas source d'inconfort au moment de l'application et durant l'utilisation.

- 15           La taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$  permet d'éviter que le pigment ne diffracte ou ne diffuse outre mesure la lumière et tend à faciliter l'orientation du pigment sensiblement parallèlement à la surface sur laquelle a lieu l'application.

Avantageusement, la réflectance spectrale du pigment est comprise entre 10 et 70 %, pour la totalité du spectre visible.

- 20           L'invention a encore pour objet une composition cosmétique ou dermatologique comportant un tel pigment ainsi qu'un milieu physiologiquement acceptable.

Cette composition cosmétique peut comporter une charge matifiante, choisie par exemple dans la liste non limitative suivante : talc, mica, silice, kaolin, poudres de NYLON (marque déposée), d'ORGASOL (marque déposée), de polyéthylène, de  
25   TEFLON (marque déposée), d'amidon, de nitrure de bore, microsphères de copolymères comme EXPANCEL (marque déposée) ou POLYTRAP (marque déposée), microbilles de résines de silicone comme par exemple TOSPEARL (marque déposée), polymères siliconés réticulés comme par exemple KSG 6 ou KSG 16 commercialisés par la société SHINETSU ou TREFILS 505C commercialisés par la société DOW CORNING.

- 30           La charge peut être dans une proportion comprise entre 0 et 35 %, de préférence de 5 à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La structure multicouche peut comporter des couches réalisées dans des

matériaux choisis parmi la liste non limitative suivante :

- $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

5 En général, la structure est composée d'une alternance de couches de base indice et haut indice, les couches de bas indice étant en particulier des couches diélectriques et les couches de haut indice des couches métalliques.

La composition peut aussi contenir de l'eau, des solvants organiques, des cires, des huiles, des agents gélifiants, des parfums, des actifs cosmétiques ou dermatologiques, des agents de rhéologie, des tensio actifs ou des conservateurs.

10 L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une composition cosmétique incorporant un tel pigment, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes consistant à :

- mesurer, pour au moins une partie du spectre visible, la réflectance spectrale de la peau ou des fibres kératiniques du sujet auquel la composition est destinée,
- réaliser un pigment interférentiel à incorporer dans ladite composition, ce pigment ayant une structure multicouche présentant une réflectance spectrale proche de la réflectance spectrale précédemment mesurée.

Ainsi, il est possible de réaliser sur mesure grâce à l'invention une composition cosmétique parfaitement adaptée à la couleur de la peau ou des fibres kératiniques de l'utilisateur.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, d'exemples de mise en œuvre non limitatifs, et à l'examen du dessin annexé sur lequel :

- 25 - la figure 1 représente la réflectance spectrale de différents types de peau, pourcentage de lumière réfléchi en ordonnées et longueur d'onde en nm en abscisses,
- la figure 2 illustre la structure multicouche d'une particule de pigment, et
- la figure 3 représente la réflectance spectrale de deux compositions cosmétiques conformes à l'invention, pourcentage de lumière réfléchi en ordonnées et
- 30 longueur d'onde en nm en abscisses.

D'une manière générale, les propriétés optiques de la peau sont différentes selon l'origine du sujet et à titre d'exemple on a représenté sur la figure 1 la réflectance

spectrale de la peau pour un sujet de type caucasien (courbe C) et métisse (courbe M), en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident.

On pourra se reporter utilement sur le sujet à l'article Skin Color Topology and Suntanning Pathways de A. Chardon et al. paru dans International Journal of Cosmetic Science 13, 191-208 (1991).

Dans la description qui suit, on considère que le spectre visible comporte toutes les longueurs d'onde comprises entre 400 nm et 700 nm.

Le pigment selon l'invention tient compte de la réflectance spectrale de la peau du sujet.

Il permet de réaliser un fond de teint dont la réflectance spectrale s'approche de celle de la peau du sujet ou s'en différencie d'une manière prédéterminée afin d'atténuer une nuance de couleur particulière, par exemple le jaune.

Le pigment selon l'invention peut être mélangé à un liant et éventuellement à d'autres pigments, interférentiels ou non, à une ou plusieurs charges matifiantes et/ou à une ou plusieurs substances ayant un effet cosmétique et/ou thérapeutique sur la peau et/ou les fibres kératiniques et/ou le corps.

Par pigment, il faut comprendre, conformément à la définition usuelle, une substance insoluble dans le milieu (ici physiologiquement acceptable) dans laquelle elle se trouve et douée d'un pouvoir colorant.

Le pigment selon l'invention présente une structure multicouche dont les différentes couches sont choisies et agencées de manière à ce que la réflectance spectrale de l'ensemble ait une allure prédéterminée, pour tout ou partie du spectre visible.

On a illustré sur la figure 2 une structure multicouche comportant une succession de  $p$  couches d'indices de réfraction respectifs  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_{p-1}, n_p$ , d'épaisseurs respectives  $e_1, e_2, e_3, \dots, e_{p-1}, e_p$ , l'épaisseur totale étant égale à  $e$ .

Chaque particule élémentaire de pigment est supposée entourée d'un liant dont l'indice de réfraction est  $n_0$ .

Un rayon incident  $I$  arrivant sur la structure multicouche avec l'incidence  $i$  donne lieu à une partie  $T$  qui est transmise et une partie  $R$  qui est réfléchie.

Les indices de réfraction  $n_1, \dots, n_p$  des différentes couches ainsi que leurs épaisseurs respectives sont choisis en appliquant la théorie bien connue des filtres

interférentiels, de manière à ce que la réflectance spectrale et/ou la transmittance spectrale de la structure multicouche présente les propriétés souhaitées.

5 D'une manière générale, la structure multicouche comporte une alternance de couches de hauts et bas indices de réfraction, les couches de haut indice étant constituées par exemple par un oxyde métallique et les couches de bas indice par un métal.

De manière surprenante, il est possible de réaliser avec un nombre relativement faible de couches un pigment interférentiel dont la réflectance spectrale est relativement proche de celle d'un type de peau prédéterminé, caucasien ou autre.

10 L'épaisseur des particules élémentaires du pigment est très faible par rapport à leur plus grande dimension et en tout état de cause compatible avec leur utilisation dans un produit de maquillage.

A titre d'exemple, on a réalisé un pigment ayant la structure multicouche donnée dans le tableau A ci-dessous :

15

**TABLEAU A**

COUCHE	MATERIAU	INDICE DE REFRACTION $n$	EPAISSEUR (nm)
1	$Al_2O_3$	1,6726	92,1
2	Au	0,7382	23,6
3	$Al_2O_3$	1,6726	81,4
4	Au	0,7382	1,8
5	$Al_2O_3$	1,6726	76,0
6	Au	0,7382	13,6
7	$Al_2O_3$	1,6726	94,6
8	Au	0,7382	12,6

La structure multicouche comporte huit couches dont quatre couches de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et quatre couches de Au disposées en alternance avec les couches de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les épaisseurs indiquées dans le tableau sont approximatives. La précision sur l'épaisseur est de +/- 0,1 nm.

- 5 On a également réalisé un pigment présentant la structure multicouche symétrique donnée dans le tableau B ci-dessous.

**TABLEAU B**

COUCHE	MATERIAU	INDICE DE REFRACTION n	EPAISSEUR (nm)
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6726	36,3
2	Au	0,7382	12,1
3	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6726	116,9
4	Au	0,7382	28,6
5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6726	49,0
6	Au	0,7382	22,0
7	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6726	75,1
8	Au	0,7382	22,0
9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6726	49,0
10	Au	0,7382	28,6
11	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6726	116,5
12	Au	0,7382	12,3
13	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,6726	36,2

La structure comporte treize couches dont sept couches de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et six couches de Au disposées en alternance avec les couches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les épaisseurs des couches sont choisies de manière à ce que la structure multicouche ait la même réflectance, quelle que soit la couche d'extrémité sur laquelle la lumière incidente arrive.

On a représenté sur la figure 3 en trait interrompu la réflectance spectrale de référence  $R_f$  que l'on cherche à imiter au moyen du pigment.

Les particules de pigment sont supposées dispersées dans un liant dont l'indice de réfraction  $n_0$  est égal à 1,5. Une résine telle que celle commercialisée par la société EASTMAN sous les dénominations commerciales EPOLENE C16 ou C18 peut être utilisée pour favoriser l'orientation des pigments.

Sur cette figure, la courbe  $R_A$  représente la réflectance spectrale de la structure multicouche correspondant au tableau A et la courbe  $R_B$  représente la réflectance spectrale de la structure multicouche correspondant au tableau B.

On a supposé dans le cas de la structure multicouche correspondant au tableau A que toutes les particules élémentaires de pigment avaient la même orientation, la lumière incidente arrivant sur la première couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dans la pratique, les particules de pigment peuvent se trouver à l'envers, c'est-à-dire que la première couche qui reçoit la lumière est la dernière couche de Au et non la première couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Néanmoins, et de manière surprenante, la réflectance spectrale des particules de pigment disposées à l'envers reste très proche de celle des particules de pigment disposées à l'endroit; de sorte qu'il n'est pas gênant que les particules soient dispersées sans orientation particulière (envers ou endroit) dans le liant.

Dans le cas de la structure multicouche correspondant au tableau B, le problème de l'orientation des particules ne se pose pas puisque la structure multicouche est symétrique.

De manière inattendue, si les épaisseurs des couches constituant les structures multicouche des tableaux A et B varient de 1 ou 2 nm, la réflectance spectrale reste relativement peu modifiée.

En d'autres termes, on peut admettre des tolérances de fabrication assez importantes pour les différentes couches composant la structure multicouche tout en

ayant une réflectance spectrale relativement stable.

Ainsi, le pigment peut être réalisé sans avoir à mettre en œuvre des techniques compliquées pour mesurer avec une très grande précision les épaisseurs des dépôts en cours de fabrication.

5 Dans les exemples qui viennent d'être décrits, on cherche à reproduire au mieux la réflectance spectrale de référence  $R_f$  qui correspond à la réflectance spectrale du type de peau d'un utilisateur.

Autrement dit, on cherche à ce que la réflectance spectrale de la structure multicouche soit comprise entre des courbes minimum  $R_{\min}$  et maximum  $R_{\max}$  ne  
10 s'écartant pas de plus de 10 % par exemple de la courbe  $R_f$ .

Toutefois, on ne sort pas du cadre de la présente invention lorsque la réflectance spectrale de référence  $R_f$  s'écarte sensiblement de la réflectance spectrale du type de peau de l'utilisateur dans une partie donnée du spectre visible afin d'en corriger certaines dominances chromatiques.

15 La réflectance spectrale de référence peut ainsi être choisie de manière à présenter une réflectance plus faible dans le jaune que celle de l'utilisateur par exemple.

On a représenté sur la figure 3, une réflectance spectrale corrective  $R_c$  s'écartant de la réflectance spectrale de référence  $R_f$  précitée pour la partie du spectre comprise entre 450 et 500 nm. Pour le reste du spectre visible, la courbe  $R_c$  se confond  
20 sensiblement avec la courbe  $R_f$ .

La structure multicouche peut être réalisée en déposant sur un support flexible les couches successives des matériaux requis. Le revêtement ainsi formé est ensuite séparé du support afin de le fragmenter et de réaliser les particules élémentaires de pigment.

25 Le dépôt des différentes couches peut s'effectuer sur un polymère soluble dans un solvant donné, ce polymère ayant été préalablement déposé sur un support flexible.

On peut utiliser toutes les techniques connues de dépôt sous vide, par exemple les techniques d'évaporation, de dépôt ionique (ion plating), de pulvérisation (sputtering), de dépôt par vapeur chimique éventuellement assisté par plasma (PCVD),  
30 par clusters ionisés (ICB), d'épitaxie par jets moléculaires, de bombardement ionique, cette liste étant bien entendu non limitative.

On pourra se rapporter par exemple à la demande de brevet européen



EP-A(0) 227 423 qui décrit un procédé permettant de réaliser des pigments constitués de particules élémentaires ayant une structure multicouche.

Dans les exemples de réalisation décrits, la structure multicouche est sensiblement non goniochromatique pour des incidences inférieures à 45°.

- 5           En d'autres termes, dans l'espace colorimétrique L\* (clarté), a\* (rouge) et b\* (jaune), les paramètres a\* et b\* de la structure multicouche sont sensiblement constants pour des angles d'incidence allant de 0 à 50°.

Pour de tels angles d'incidence, les paramètres a\* et b\* peuvent varier de moins de 10 % chacun.

- 10           Le paramètre L\* est également sensiblement constant pour la même plage d'angles d'incidence.

Le pigment peut représenter entre 0,01 et 50 % en poids du poids total de la composition, de préférence entre 0,5 et 25 %.

- 15           La composition peut bien entendu comprendre tous les ingrédients classiquement utilisés dans le domaine cosmétique et dermatologique, sans que l'on sorte du cadre de la présente invention. Elle peut se présenter avantageusement sous la forme d'un fond de teint, d'un produit anti-cernes, d'un produit de maquillage du corps, des ongles, des cheveux, mais aussi sous forme d'une crème de soin.

- 20           Le pigment selon l'invention entre avantageusement dans la composition d'un fond de teint.

A titre d'exemple, on a réalisé le fond de teint ayant la formulation suivante, en mélangeant de manière classique :

- |    |   |       |      |
|----|---|-------|------|
|    | KSG 16  | ..... | 20 g |
|    | (polydiméthyl organosiloxane réticulée dans du            |       |      |
| 25 | polydiméthylsiloxane 6 cs) (agent gélifiant et matifiant) |       |      |
|    | Cyclopenta-diméthyl siloxane (huile)                      | ..... | 29 g |
|    | Isoparaffine hydrogénée (huile)                           | ..... | 10 g |
|    | Talc (charge)   | ..... | 6 g  |
|    | Pigment Exemple A   | ..... | 10 g |
| 30 | Hectorite modifiée (argile gélifiant) q.s.p. 100 g.       |       |      |

L'invention permet de réaliser des compositions ayant un fort pouvoir couvrant tout en conférant à la peau maquillée un aspect naturel, rendant la présence de la

composition difficile à détecter.

Il est possible de jouer non seulement sur la réflectance spectrale mais également sur la transmittance spectrale en choisissant de manière appropriée les différentes couches de la structure multicouche du pigment.

- 5 L'invention permet de réaliser des couleurs différentes au moyen d'un ensemble de pigments qui ne diffèrent les uns des autres que par le nombre et les épaisseurs des couches de la structure multicouche.

La formulation des compositions cosmétiques et/ou dermatologiques est ainsi plus facile à établir pour une gamme de teintes qu'avec les pigments de l'art antérieur.

### REVENDICATIONS

1. Pigment interférentiel ayant une structure multicouche, caractérisé par le  
5 fait que la structure multicouche présente une réflectance spectrale ( $R_A$  ;  $R_B$ ) proche d'une réflectance spectrale de référence ( $R_f$  ;  $R_c$ ) correspondant à un type de peau ou de matières, notamment de fibres, kératiniques prédéterminé, pour au moins une partie du spectre visible.
2. Pigment selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la structure  
10 multicouche présente une réflectance spectrale ( $R_A$  ;  $R_B$ ) proche d'une réflectance spectrale de référence ( $R_f$ ) correspondant à un type de peau ou de matières, notamment de fibres kératiniques prédéterminé, pour la totalité du spectre visible.
3. Pigment selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le type de  
peau concerné est le type caucasien, métisse, noir, ou asiatique.
- 15 4. Pigment selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la réflectance spectrale ( $R_A$  ;  $R_B$ ) de la structure multicouche s'écarte, pour la plage du spectre visible considérée, d'au plus +/- 10 % de la réflectance spectrale de référence ( $R_f$ ).
5. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé  
20 par le fait que la réflectance spectrale de référence ( $R_c$ ) présente, pour au moins certaines valeurs de longueur d'onde, une réflectance choisie pour atténuer une dominante chromatique du type de peau considéré.
6. Pigment selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la dominante  
chromatique qui est atténuée est le jaune.
- 25 7. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ladite structure multicouche est agencée de manière à être sensiblement non goniochromatique pour des incidences inférieures à 45°.
8. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé  
par le fait que la structure multicouche est agencée pour présenter un paramètre de clarté  
30  $L^*$  sensiblement constant pour des incidences inférieures à 45°.
9. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comporte un nombre (p) impair de couches.

10. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la structure multicouche est symétrique.

11. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la plus grande dimension des particules élémentaires de pigment est  
5 comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ .

12. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la réflectance spectrale du pigment est comprise entre 10 et 70 %, pour la totalité du spectre visible.

13. Pigment selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé  
10 par le fait que la structure multicouche comporte des couches réalisées dans des matériaux choisis parmi la liste suivante :

-  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Zn}$ , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

14. Procédé de fabrication d'une composition cosmétique incorporant un pigment, caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes consistant à :

- mesurer, pour au moins une partie du spectre visible, la réflectance spectrale de la peau ou des matières, notamment des fibres, kératiniques du sujet auquel la composition est destinée,  
20 - réaliser un pigment interférentiel à incorporer dans ladite composition, ce pigment ayant une structure multicouche présentant une réflectance spectrale proche de la réflectance spectrale précédemment mesurée.

15. Composition cosmétique et/ou dermatologique incorporant un pigment tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.

16. Fond de teint incorporant un pigment tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.

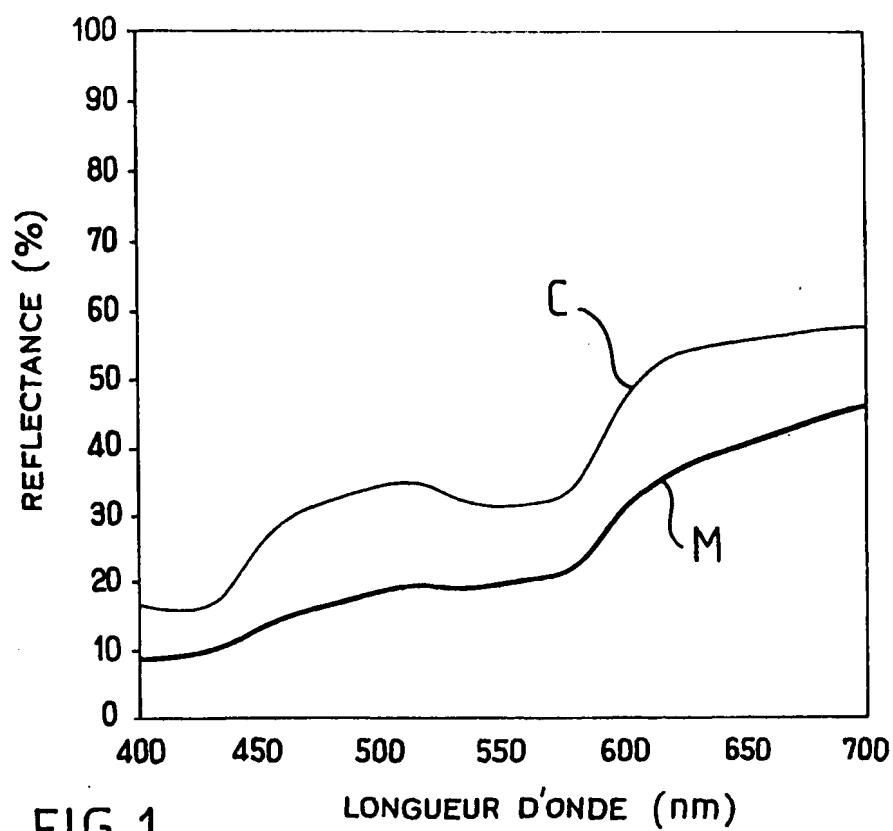
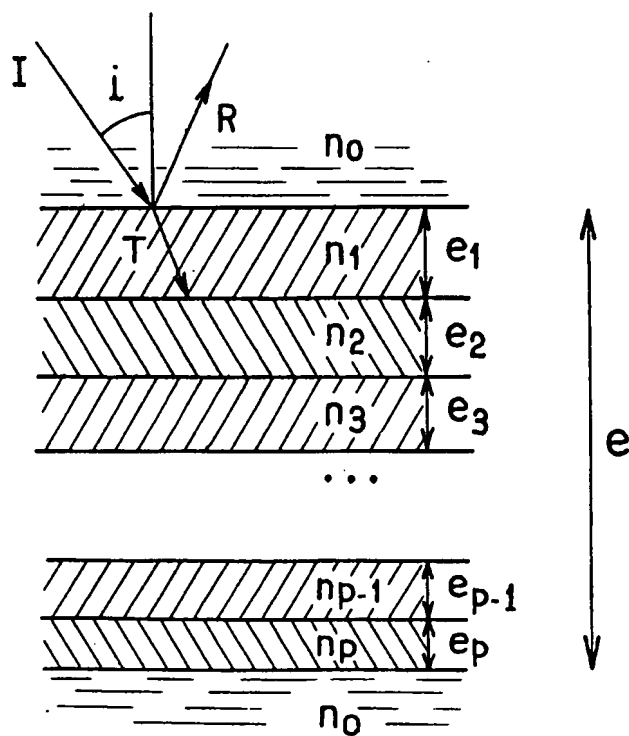
17. Utilisation de la composition cosmétique telle que définie dans la revendication 15 par une personne dont le type de peau est sensiblement le même que celui auquel correspond la réflectance spectrale de référence ( $R_f$ ).

18. Utilisation de la composition telle que définie dans la revendication 15  
30 pour dissimuler des rides, ridules, taches, couperose, veines et points noirs.

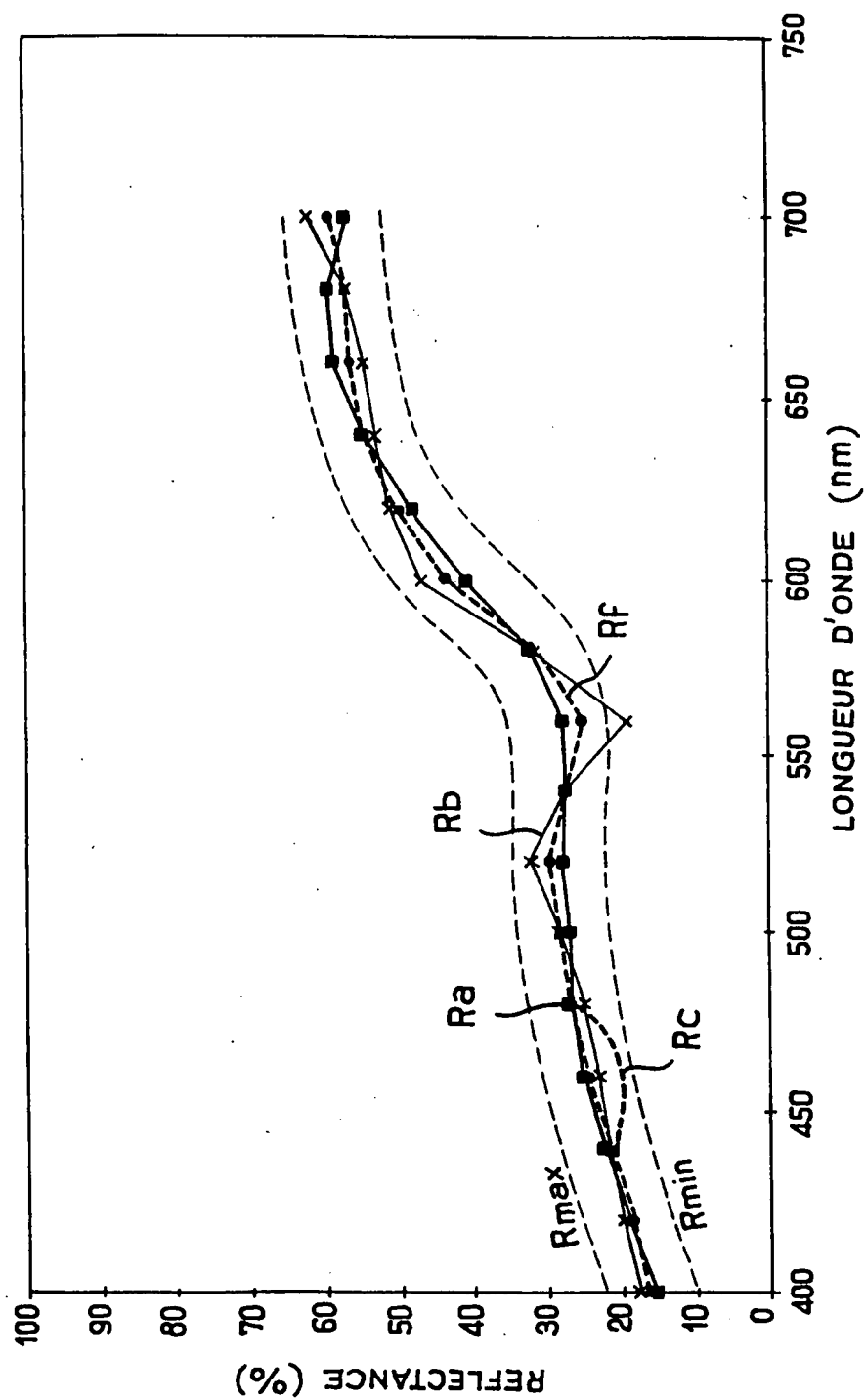
19. Utilisation de la composition telle que définie dans la revendication 15 pour dissimuler des cheveux blancs.

20. Utilisation d'un pigment selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition  
5 physiologiquement acceptable pour dissimuler les imperfections de la peau ou de matières, notamment des fibres, kératiniques.

1 / 2

FIG.1FIG.2

2 / 2

FIG. 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatio Application No

PCT/FR 00/01538

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/00 A61K7/00 A61K7/021 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 668 329 A (BASF AG) 23 August 1995 (1995-08-23) the whole document ---	9-13, 15
A	DE 41 34 600 A (MERCK PATENT GMBH) 22 April 1993 (1993-04-22) the whole document ---	9-13, 15
A	EP 0 753 545 A (BASF AG) 15 January 1997 (1997-01-15) the whole document ---	9-13, 15
A	DE 197 46 067 A (MERCK PATENT GMBH) 22 April 1999 (1999-04-22) the whole document ---	9-13, 15
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 September 2000

Date of mailing of the international search report

12/09/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

LIBBERECHT, E



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No  
PCT/FR 00/01538

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	EP 0 998 901 A (SHISEIDO CO LTD) 10 May 2000 (2000-05-10) the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/FR 00/01538

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0668329 A	23-08-1995	DE 4405492 A AT 168713 T DE 59502857 D FI 950790 A JP 7258579 A US 5624486 A	24-08-1995 15-08-1998 27-08-1998 22-08-1995 09-10-1995 29-04-1997
DE 4134600 A	22-04-1993	CA 2121490 A CN 1071673 A CZ 9400932 A DE 59209413 D WO 9308237 A EP 0608388 A ES 2120497 T FI 941773 A JP 7500366 T MX 9205959 A	29-04-1993 05-05-1993 13-07-1994 13-08-1998 29-04-1993 03-08-1994 01-11-1998 15-04-1994 12-01-1995 01-12-1993
EP 0753545 A	15-01-1997	DE 19525503 A CA 2180669 A JP 9031355 A	16-01-1997 14-01-1997 04-02-1997
DE 19746067 A	22-04-1999	WO 9920695 A EP 1025168 A	29-04-1999 09-08-2000
EP 0998901 A	10-05-2000	JP 2000198716 A	18-07-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01538

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C09C1/00 A61K7/00 A61K7/021 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09C A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 668 329 A (BASF AG) 23 août 1995 (1995-08-23) le document en entier ---	9-13, 15
A	DE 41 34 600 A (MERCK PATENT GMBH) 22 avril 1993 (1993-04-22) le document en entier ---	9-13, 15
A	EP 0 753 545 A (BASF AG) 15 janvier 1997 (1997-01-15) le document en entier ---	9-13, 15
A	DE 197 46 067 A (MERCK PATENT GMBH) 22 avril 1999 (1999-04-22) le document en entier ---	9-13, 15
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/09/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR 00/01538

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,A	EP 0 998 901 A (SHISEIDO CO LTD) 10 mai 2000 (2000-05-10) le document en entier -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01538

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0668329 A	23-08-1995	DE 4405492 A AT 168713 T DE 59502857 D FI 950790 A JP 7258579 A US 5624486 A	24-08-1995 15-08-1998 27-08-1998 22-08-1995 09-10-1995 29-04-1997
DE 4134600 A	22-04-1993	CA 2121490 A CN 1071673 A CZ 9400932 A DE 59209413 D WO 9308237 A EP 0608388 A ES 2120497 T FI 941773 A JP 7500366 T MX 9205959 A	29-04-1993 05-05-1993 13-07-1994 13-08-1998 29-04-1993 03-08-1994 01-11-1998 15-04-1994 12-01-1995 01-12-1993
EP 0753545 A	15-01-1997	DE 19525503 A CA 2180669 A JP 9031355 A	16-01-1997 14-01-1997 04-02-1997
DE 19746067 A	22-04-1999	WO 9920695 A EP 1025168 A	29-04-1999 09-08-2000
EP 0998901 A	10-05-2000	JP 2000198716 A	18-07-2000